

**Continuous extraction of polyphenylene sulfide.**

Patent Number: EP0103261  
Publication date: 1984-03-21  
Inventor(s): STARK FRED THEODORE;; NESHEIWAT AFIF MICHAEL  
Applicant(s): PHILLIPS PETROLEUM CO (US)  
Requested Patent: ☐ EP0103261, B1  
Application Number: EP19830108780 19830906  
Priority Number(s): US19820416756 19820910  
IPC Classification: C08G75/02; C08J11/00  
EC Classification: B01D11/02, C08G75/02B14B  
Equivalents: CA1233939, DE3382790D, DE3382790T, ☐ ES8503011, JP5029649B, ☐ JP59049233  
Cited Documents: US4025496; US3478000; US3800845; US3956060; US3457242; US3919177

**Abstract**

A method for continuously extracting water soluble impurities from particulate arylene sulfide polymers in which a slurry of and polymer containing from about 3 to about 30 percent by weight polymer is raised to a temperature in the range of about 250 DEG F to about 420 DEG F by continuous transfer of slurry in indirect contact with hot heat exchange medium followed continuous separation of polymer from the water. In a preferred embodiment, the slurry is cooled before separation of polymer from the water and a closed cycle of heat exchange medium is used at least partially to heat and at least partially to cool the slurry during the process.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—49233

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 75/02

識別記号

庁内整理番号  
6537—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ アリーレンスルフィドポリマーから不純物を抽出する方法

⑮ 特 願 昭58—137434

⑯ 出 願 昭58(1983)7月27日

優先権主張 ⑰ 1982年9月10日 ⑱ 米国(US)  
⑲ 416756

⑳ 発 明 者 フレッド・セオドア・シャー  
ク  
アメリカ合衆国オクラホマ州バ  
ートルスビル・エス・イー・ス

ターツ227

㉑ 発 明 者 アファイフ・マイクル・ネシエイ  
ワツト

アメリカ合衆国オクラホマ州バ  
ートルスビル・エス・イー・マ  
ジソン・ブールバード1100

㉒ 出 願 人 ファイリツプス・ペトロリウム  
・コンパニー

アメリカ合衆国オクラホマ州バ  
ートルスビル(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

アリーレンスルフィドポリマーから不純物を抽出する方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性不純物を含有するアリーレンスルフィドポリマーの水性スラリーから水溶性不純物を抽出する方法においてその方法が:

(a) 不純物を含む前記のポリマーを十分な水と連続的に接触させて約3から約30重量%までのポリ(アリーレンスルフィド)を含有するスラリーを生成させ、

(b) そのスラリーを熱い熱交換媒質との間接的熱交換接触に連続的に移送してそのスラリーの温度を約360°Fから約420°Fまでの範囲内に上げ、そして

(c) 前記のポリマーを水から連続的に分離することを特徴とする方法。

(2) 前記のスラリーを約360°Fから約420°Fまでの範囲の温度に加熱した後ポリマーを水から

分離する前に熱交換媒質との間接接触によつて冷却する特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(3) 前記のスラリーを少なくとも部分的に加熱しそして少なくとも部分的に冷却するために熱交換媒質の閉サイクルを使用する特許請求の範囲第(2)項に記載の方法。

(4) 前記のスラリーを前記の閉サイクル熱交換媒質との接触によつて約290°Fから約350°Fまでの範囲内の温度に加熱しそして前記の閉サイクル熱交換媒質との接触によつて約190から約250°Fまでの範囲内の温度に冷却する特許請求の範囲第(3)項に記載の方法。

(5) 前記のスラリーを前記の閉サイクル熱交換媒質と接触させた後第二熱交換媒質とさらに間接的熱交換を行なつて前記のスラリーの温度を約360から約420°Fまでの範囲内の温度に上げ; 約360から約420°Fの温度範囲の間に攪拌タンクを通過させ; 前記の閉サイクル熱交換媒質と接触させて前記のスラリーを冷却し; そして前記のポリマーを前記の水から分離する前に第三の熱交

換媒質との間接接触によつてさらに冷却する特許請求の範囲第(4)項に記載の方法。

(6) 前記の水溶性汚染物質がアルカリ金属塩を含みそして前記のポリマーがフェニレンスルフィドポリマーである特許請求の範囲第(1)、(2)、(3)、(4)または(5)項に記載の方法。

(7) 前記のアルカリ金属塩がNaCl、アルカリ金属N-メチル-N(4-クロロフェニル)-4-アミノプロテラート、およびそれらの混合物から選ばれる特許請求の範囲第(6)項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は反応混合物からのポリ(アリーレンスルフィド)樹脂の回収および精製に関する。他面において、本発明はポリ(アリーレンスルフィド)粒子からの水溶性不純物の抽出に関する。本発明のさらに別の特徴において、これはポリ(フェニレンスルフィド)粒子から不純物を分離するための連続方法に関する。本発明のなお別の特徴においてこれはポリマースラリーの加熱および冷却のための熱交換流の開サイクルの使用に関する。

灰分-形成汚染物質、特に可溶性アルカリ金属塩を除去するための有効な方法を提供することが本発明の目的である。処理スラリーの加熱および冷却における熱交換媒質の開サイクルを利用するフェニレンスルフィドポリマーから汚染物質を除去するための有効な連続方法を提供することが本発明の今一つの目的である。

本発明のその他の特徴、目的および種々の利点は明細書を理解し、図面を検討し、そして特許請求の範囲を解釈することから明らかになるであろう。

本発明によれば、不純物を含むアリーレンスルフィドポリマーの水性スラリーから水溶性不純物を抽出するための方法が与えられる。この方法において、不純物を含むポリマーは充分な量の水と接触して約5から約20度までのアリーレンスルフィドポリマーを含むスラリーを生じスラリーは熱い熱交換媒質との間接熱交換接触に連続的に移されてスラリーの温度を約260から約420°Fまでに上げそして次にポリマーを水か

ポリ(アリーレンスルフィド)、特にポリ(フェニレンスルフィド)の生産において、反応混合物は通常灰分生成物質、特にアルカリ金属塩を含む。反応混合物の液体成分、即ちジハロベンゼンおよび二つ以上のハロゲン成分を含むポリハロベンゼンのような未反応体；N-メチルピロリドンのような極性稀釈剤；および残留水からポリマーを分離する方法はこの技術では周知である。いくつかの固体汚染物質もまた反応混合物のこれらの成分の除去と共に除去されるが、しばしばかなり多量の塩化ナトリウムのような灰分-生成固体汚染物質がポリマーと一緒に残る。

今日まで、ポリ(アリーレンスルフィド)と共に残存する固体汚染物質は湯水による反復抽出によつて除去された。高くした温度水準において、ポリ(フェニレンスルフィド)粒子から汚染物質を抽出する連続方法が同一温度のパッチ式方法よりもより早く、より有効な分離方法を与えることが今日見出された。

従つてポリ(フェニレンスルフィド)粒子から

ら連続的に分離する。

本発明の望ましい実施態様においては、スラリーは約360から約420°Fまでの範囲内の温度に加熱された後そしてポリマーを水から分離する前に熱交換媒質との間接接触によつて冷却される。

本発明の好ましい実施態様においては、熱交換媒質の開サイクルをこの工程の抽出および分離相の調製においてスラリーを少なくとも部分的に熱しそして少なくとも部分的に冷却するために用いる。

本発明の最も好ましい実施態様においては、ここで例証されるような一つの方法が試みられ、そこでは熱交換媒質は加熱および冷却相の操作の双方で開サイクル熱交換媒質と接触した後の処理スラリーと、および汚染物質と熱した抽出剤との良好な接触を確保するために達成した最高温度に保たれている時間中に攪拌タンク中を流るスラリーの通路と間接的に接触させる。

本発明の方法によつて処理することができるフェニレンスルフィドポリマーは反応混合物からの

ポリマーの回収中に生じる何れの粒子寸法でもよい。ポリマーの通常の粒子寸法は約5から約1500マイクロメートルまでの平均粒子寸法範囲の細粉でありそして一般に極性稀釈剤のフラッシングのような方法によつてポリマースラリーからの回収によつて生じるような約10から約150マイクロメートルまでの範囲である。その他の方法による反応スラリー中のポリマーの回収によつて生産される大きい寸法のポリマー粒子の抽出に対してもそれは適用することができる。

本発明に従つた抽出方法はポリ(アリーレンスルフィド)を生産するための公知方法、例えばポリフェニル芳香族化合物、硫化アルカリ金属、および有機アミドを重合条件において接触させる米国特許第3,354,129号中で企図する方法、または別法として2-ジハロベンゼン、および硫化アルカリ金属、および有機アミド、およびアルカリ金属カルボン酸塩を重合条件で接触させ、しばしば水酸化ナトリウムのような水酸化アルカリ金属および/または1,2,4-トリクロロベンゼ

ンのようなポリハロ芳香族化合物を一括に加える米国特許第3,919,177号中で企図するような何れの方法によつて生産されるポリマーにも適用することができる。もしも望むならば、ポリマーの生産においてアルカリ金属カルボキシラートの代りに塩化リチウムのようなハロゲン化リチウムを使うことができる。もしも望むならば、反応体と共に存在することがある水は重合反応の前に蒸留によつて除去することができる。

これらのポリマーを生産するための上に述べた方法もまたハロゲン化アルカリ金属、特に塩化ナトリウムのような灰分-生成汚染物質を生じ、そしてまたアミノ-酸塩、例えばアルカリ金属N-メチル-N-(4-クロロフェニル)-4-アミノブチラートのような汚染物質も含むであろう。塩化ナトリウムはしばしばポリマー1ボンドにつき塩1ボンドの量で生じる。ポリ(フェニレンスルフィド)を基にして2から約3%までのアミノ-酸塩が反応工程中に生じることが判明した。本発明の方法に従えば充分な量のこれらの汚染物

質はポリ(フェニレンスルフィド)粒子から除去して商業用途に対して要求される充分低い灰分含量を与えることができる。

本発明の方法において連続的で好結果を与える抽出操作のためには、3-30重量%のポリマー粒子、好ましくは約5から約20重量%までのポリマー粒子を含む水性スラリーは汚染物質を水抽出剤中に溶かすためには約300から420°Fまでの範囲の温度に上げなければならない。図面との関連で理解されるべき下記実施例中に述べるように、本発明は従前に使用された方法よりも迅速でより有効なポリマー粒子の汚染物質を抽出する連続的方法を提供する。

下の実施例Iは第1図中に用意した方法を例解しそして実施例IIは第2図中に用意した方法を例解する。実施例は本発明の例解として解釈すべくそして限定的と解すべきではない。

#### 実施例I

この実施例では、水溶性不純物、主として塩化ナトリウムを本質的に未硬化ポリ(フェニレンス

ルフィド)(PPS)から抽出するための連続的方法を記述する。

第1図中に示されるように、液固の温水洗浄操作を受けた商業的に生産されたRyton® PPSを攪拌しているタンク1中で温水と混合して約140°Cの温度を有しそして約8から14重量%までのPPSを含むスラリーをつくつた。PPS/水スラリーを高圧Meynoポンプ2によつて、内径 $\frac{1}{2}$ インチを有し直列になつたジャケットを施したパイプの数個の区画を通して毎分0.4ガロンの割合で、200 psig以上の圧力でポンプ送りをした。16フィートの長さがある第一パイプ区画3中に約360°Fの温度を有する熱伝達油(Mobiltherm, Mobil Oil Companyによつて販売)を内管中のPPS/水スラリーの流れと向流して外側ジャケットを通してポンプで送つた。スラリーは約140°Fから約380°Fに熱せられ、一方熱伝達油は約180°Cに冷却された。このパイプ区画内のスラリーの滞留時間は約2秒であつた。

次いで数個のパイプ区画4を通してスラリーを

ポンプで送りそれによつて約80秒の全滞留時間を達成し、その間に約370°Fにおいて脱灰（塩抽出）が起つた。引き抜き熱スラリーは8フィートの長さで、ジャケットを施したパイプ区画5中で冷水によつて約150°Cの最終温度まで冷却しそしてタンク6中に集めて200 psigの窒素圧下でそこに保管した。次いで圧力を緩め、そして5平方フィート Bird Young 濾過器を通して冷却したスラリーを濾し、そして場合によつては冷水で洗浄した。

#### 実施例 II

実施例 I の方法で脱灰した濾つた、洗浄した PPS 試料を灰分含量について分析した。灰分水準および適切な工機パラメーターを第1表中に掲げる。

第1表

実験	脱灰操作の型	スラリー中の PPS の重量%	脱灰温度 °F	灰分含量 (重量%) 濾過ベース
1	供給	—	—	1.6 — 1.8
2	連続	8.0	365	0.94
3	連続	8.0	365	0.92
4	連続	14.0	372	0.88
5	連続	14.0	372	0.80
6	パッチ式	8.0	360	0.80—0.83

第1表中のデータは365—372°Fにおいて約1.5分間続けた連続式脱灰操作によつて予備洗浄 PPS（実験1）の灰分含量の約50%減少を達成したことを示す。実験2—5のPPS試料の灰分水準は360°Fにおいて攪拌容器中で5—10分間を要したパッチ式方法によつて脱灰した実験6の水準に匹敵する。この結果は実施例 I の連続方法に従つた PPS からの塩抽出は匹敵する温度において行つたパッチ式方法よりも著しく早く従つてより効果的であることを示す。

#### 実施例 III

この計算実施例においては PPS 樹脂から温水によつて塩化ナトリウムを主とする不純物質を抽出するためのエネルギー効率のよい連続方法の設計を記載する。第2図中に示すように、約140°Fの温度を有する PPS の水性スラリーをスラリータンク1中につくりそして高圧ポンプ2の手段によつてジャケット中に封じた直径1.5インチでおよそ20フィートの長さの鋼管でつくつた熱交換器3を通してポンプ送りする。約360°Fの温度を有する熱い熱伝達流体4を前記の熱交換器の外側ジャケットに通し内側管中の PPS/水 スラリーの流れと向流的にポンプで送る。スラリーは約320°Fに加熱し、一方熱伝達流体4は約180°Fに冷却しそしてポンプで閉鎖ループ中の熱交換単位装置10に送る。熱交換器3中のスラリーの滞留時間は約1—10秒である。次いでスラリーを3と類似寸法である第二の熱交換器5を通過させる。約500°Fの温度を有する熱油6の制御した向流によつてスラリーの温度を約400°Fに上げる。6の流速は熱交換器5の背後のスラリーライン中に配置した

温度検知器8と面接触する弁7によつて制御する。

次いでスラリーは約15ガロン容量のタンク9中に流入してそこで約1—3分の滞留時間中に約400°Fの温度において PPS から水溶性不純物のかなりの部分を抽出する。タンク9には、場合によつては攪拌を増すために攪拌機を取り付けることができる。

PPS/水 スラリーは引き抜き熱交換器3に類似した寸法を有する熱交換器10中で約220°Fに冷却する。約180°Fの温度を有する3からの熱伝達流体4は10の外側ジャケットを向流的に通過させてスラリーを約220—230°Fに冷却し、一方でそれ自身は約360°Fに熱せられて3に再循環する。スラリーは冷却水として冷水を用いる別の熱交換器11中で最終的に200°F以下に冷却し、スラリータンク12中に集めそして濾過する。圧力制御弁13は全脱灰系中の圧力をおよそ200 psig になるように制御する。

#### 4. 図面の簡単な説明

添付図面の第1図は、連続的高温度塩抽出単位

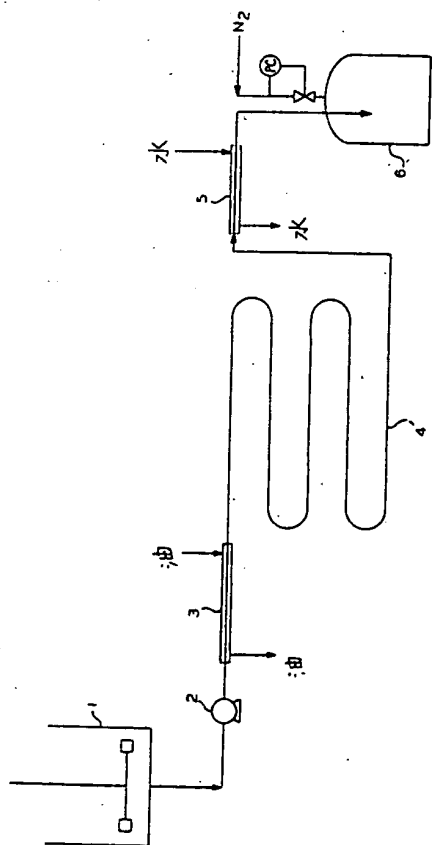
装置の概図であつて、図中の数字は：

1：タンク、2：高圧ポンプ、3、4、5：パイプ区画、6：タンクを表わし、

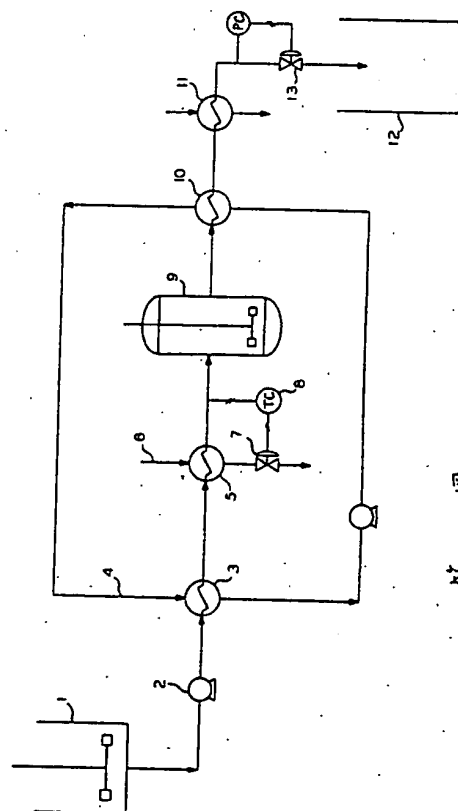
第2図は閉サイクル熱交換媒質系と協力する連続的高温塩抽出単位装置の概図であつて図中の数字は：

1：タンク、2：高圧ポンプ、3、5、10、11：熱交換器、4：熱伝達流体、6：熱油、7：弁、8：温度検知器、9：タンク、12：スラリータンク、13：圧力制御弁を表わす。

代理人 浅 村 昭



第1図



第2図